

534522

## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2004年5月27日(27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/043896 A1

(51) 国際特許分類7:

C07C 69/533, A01N 37/06

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/014303

(22) 国際出願日:

2003年11月11日(11.11.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2002-328482

2002年11月12日(12.11.2002)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立 行政法人農業·生物系特定産業技術研究機構 (IN-CORPORATED ADMINISTRATIVE AGENCY, NA-TIONAL AGRICULTURE AND BIO-ORIENTED RE-SEARCH ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒305-8517 茨城 県 つくば市観音台 3-1-1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新井 朋徳 (ARAI, Tomonori) [JP/JP]; 〒020-0123 岩手県 盛岡市 下厨川 字赤平4番地 厨川住宅5-304号 Iwate (JP).

(74) 代理人: 平木 祐輔 , 外(HIRAKI, Yusuke et al.); 〒 105-0001 東京都港区 虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5 森ビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): IL, US.

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL ESTER COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規エステル化合物及びその用途

(57) Abstract: A novel ester compound and a use of the compound as a sexual attractant. The compound is represented by the following formula (I): (I) The sexual attractant contains the compound as an active ingredient.

## (57) 要約:

本発明は、新規エステル化合物及び性誘引剤としてのその用途を提供することを目的とする。

## 次式 (I):

で示される化合物及び該化合物を有効成分として含有する性誘引剤を提供する。



#### 明細書

## 新規エステル化合物及びその用途

#### 技術分野

本発明は、新規エステル化合物及び該化合物を有効成分として含有する性誘引剤に関する。

### 背景技術

ミカンヒメコナカイガラムシ(Pseudococcus cryptus)は、ハウスミカンなどの施設栽培で多大な被害を与えている、日本のカンキツで発生する最も重要な害虫である。ミカンヒメコナカイガラムシは葉と葉の重なりの間など目立たないところに潜む性質が強く、低密度時にはその存在を把握するのが困難である。このため、この害虫の防除は被害が発生してから行われることから手遅れになることが多く、効率的な発生予察の確立が緊急の課題となっている。

一般的に、コナカイガラムシを含む多くのカイガラムシでは雌と雄とで成虫の形態が著しく異なる。雄成虫は翅があり飛翔できるが寿命は数時間から1日くらいと非常に短命であるのに対し、雌成虫は翅がなく移動能力は高くないが、雄に比べると長寿である。従って、雄は限られた期間の間に雌を見つけて交尾する必要があり、雌を効率よく探すために、カイガラムシの中には、性フェロモンを利用するものも存在する。近年カイガラムシ類でもフェロモンの解明が進み、その構造・成分が明らかになったものがある(例えば、ミカンコナカイガラムシ(Planococcus citri)、クワコナカイガラムシ(Pseudococcus comstocki)、Planococcus ficus、アカマルカイガラムシ(Aonidiella aurantii)、キマルカイガラムシ (Aonidiella citrina)、ナシマルカイガラムシ(Comstockaspis perniciosa)、クワシロカイガラムシ(Pseudaulacaspis pentagona)、Matsucoccus属 5 種等、非特許文献 1~12 参照)。

一方、最近は昆虫の性フェロモンを利用した大量誘殺や雌雄間交信撹乱等の防 除方法に関する薬剤や技術の研究が盛んに行なわれている。これらの方法では、 性フェロモンを利用して雄成虫を一定の場所に誘引し捕殺したり、あるいは雌雄



間の正常な配偶行動を人為的に撹乱して次世代密度を減少させることにより害虫 防除を行うことができる。また、性フェロモンを用いて防除対象害虫の発生予察 を行うこともできる。性フェロモンを利用した害虫防除は環境に優しい環境負荷 低減技術の一つとして位置付けられており、今後さらに多くの害虫について開発 されることが期待されている。

このような状況において、本発明者は、ミカンヒメコナカイガラムシの生態、 天敵に関する研究を行う中で、ミカンヒメコナカイガラムシにおいても性フェロ モンが存在することを初めて見出した。

#### [特許文献1]

特公昭61-036738号公報

#### [非特許文献1]

Bierl-Leonhardt B. A., D. S. Moreno, M. Schwarz, H. S. Forster, J. R. Plimmer and E. D. DeVilbiss (1980) Identification of the pheromone of the comstock mealybug. Life Science 27: 399-402.

### [非特許文献2]

Bierl-Leonhardt B. A., D. S. Moreno, M. Schwarz, J. Fargerlund and J. R. Plimmer (1981) Isolation, identification and synthesis of the sex pheromone of the citrus mealybug, Planococcus citri (Risso). Tetrahedr. Lett. 22: 389-392.

#### [非特許文献3]

Dunkelblum E., Z. Mendel, F. Assael, M. Harel, L. Kerhoas and J. Ein horn (1993) Identification of the female sex pheromone of the Israeli pi ne bast scale Matsucoccus josephi. Tetrahedr. Lett. 34:2805-2808.

#### [非特許文献4]

Einhorn J., P. Menassieu, C. Malosse and P. Ducrot (1990) Identification of the sex pheromone of the maritime pine scale Matsucoccus feytaud i. Tetrahedr. Lett. 31: 6633-6636.

#### [非特許文献 5]

Gieselmann M. J., D. S. Moreno, J. Fargerlund, H. Tashiro and W. L. Roelofs (1979a) Identification of the sex pheromone of the yellow scale.



J. Chem. Ecol. 5: 27-33.

## [非特許文献 6]

Gieselmann M. J., R. E. Rice, R. A. Jones and W. L. Roelofs (1979b) Sex pheromone of the San Jose scale. J. Chem. Ecol. 5:891-900.

## [非特許文献7]

Heath R. R., J. R. McLaughlin, J. H. Tumlinson, T. R. Ashley and R.

- E. Doolittle (1979) Identification of the white peach scale sex pheromon
- e: An illustration of micro techniques. J. Chem. Ecol. 5:941-953.

## [非特許文献8]

Hinkens D. M., J. S. McElfresh and J. G. Millar (2001) Identification and synthesis of the sex pheromone of the vine mealybug, Planococcus ficus. Tetrahedr. Lett. 42: 1619-1621.

### [非特許文献9]

Lanier G. N., Y. Qi, J. R. West, S. C. Park, F. X. Webstar and R. M. Silverstein (1989) Identification of the sex pheromone of three Matsuco ccus pine bast scales. J. Chem. Ecol. 15: 1645-1659.

#### [非特許文献10]

Negishi T., M. Uchida, Y. Tamaki, K. Mori, T. Ishiwatari, S. Asano a nd K. Nakagawa (1980) Sex pheromone of the comstock mealybug, Pseudococc us comstocki Kuwana: Isolation and identification. Appl. Entomol. Zool. 15: 328-333.

#### [非特許文献11]

Roelofs W., M. Gieselmann, A. Carde, H. Tashiro, D. S. Moreno, C. A. Henrick and R. J. Anderson (1977) Sex pheromone of the California red s cale, Aonidiella aurantii. Nature 267: 698-699.

## [非特許文献12]

Roelofs W., M. Gieselmann, A. Carde, H. Tashiro, D. S. Moreno, C. A. Henrick and R. J. Anderson (1978) Identification of the California red scale sex pheromone. J. Chem. Ecol. 4: 211-224.



#### 発明の開示

本発明は、新規エステル化合物及び該化合物を有効成分として含有する性誘引 剤を提供することを目的とする。

本発明者は、前述した状況に鑑みて上記課題を解決するため、コナカイガラムシ類の性フェロモンについてミカンヒメコナカイガラムシを対象に性フェロモンの探索を行い鋭意検討を重ねた結果、その性フェロモンを単離し、構造を決定することに成功し、ミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモンの特性ならびにフェロモン成分が3-イソプロペニル-2,2-ジメチルシクロブチルメチル 3-メチル-3-ブテノエートであることを突き止め、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

## (1) 次式(I):

で示される化合物。

(2) 前記式(I)で示される化合物を有効成分として含有する性誘引剤。

前記式(I)で示される化合物は、ミカンヒメコナカイガラムシより抽出・精製することにより得ることができる。

ここで用いる抽出溶媒としては、一般には有機溶媒、好ましくはメタノール、 エタノール、プロパノール、アセトン等の水混和性溶媒及びエーテル、酢酸エチル、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン等の水と混和しない有機溶媒が挙げられる。得られた抽出液は濃縮後、精製することにより目的とするエステル化合物を 効率よく得ることができる。



精製は、シリカゲルクロマトグラフィー、逆相シリカゲルクロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィー、逆相吸着クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、逆相高速液体クロマトグラフィー等を適宜組み合わせることにより行うことができる。

以上のようにして得られる前記エステル化合物は、ミカンヒメコナカイガラム シに対して性誘引性を示し、性誘引剤として用いることができる。

本発明化合物の性誘引剤としての用法は、前記エステル化合物をそのままトラップに含有させてもよいが、通常は、例えば前記エステル化合物をペンタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、アセトン、塩化メチレンなどの適当な有機溶媒に溶解して、ゴムキャップ、毛細管、プラスチック製カプセルなどに封入するか又は、活性炭、シリカゲルなどの不活性粉末又は粒状体に担持吸着させて利用する。性誘引剤としての本発明化合物の使用量及び使用方法に制限はないが、通常上記のように調製される性誘引剤中に本発明化合物をngオーダーで含有させ、これを例えば粘着物質を塗布したトラップ内に載置し、果樹園内に2~3樹毎に1個設置すればよい。これによりミカンヒメコナカイガラムシの雄成虫は本発明化合物に誘引され粘着物質を塗布されたトラップに捕獲される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、ミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモンの活性成分のマススペクト ルを示す図である。

図2は、ミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモン活性成分の600 MHz 1H NMR スペクトルを示す図である。

図3は、COSY解析およびHOHAHA解析によりアサインされた水素の配置を示す図である。

本明細書は、本願の優先権の基礎である特願2002-328482号の明細書に記載された内容を包含する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、かか



る実施例に限定されるものではない。

#### [実施例1]

## (1) 単離操作

#### 性フェロモンの抽出

ミカンヒメコナカイガラムシ未交尾雌成虫500~4000匹を接種したカボチャを5リットルの二口付きデシケーターに入れ、内部に貯まったフェロモンを1gの吸着剤(Tenax GC)で捕集した。捕集期間は約30日間とし、1日当たり捕集時間は7時間、空気の流量は1分あたり7リットルとした。吸着剤で捕集したフェロモンは、3日に1回の割合で40mLのペンタンで抽出した。また、捕集量を推定するため、3~4日ごとに死亡虫を除去するとともに未交尾雌成虫を補充した。集めた抽出液(400mL)は室温条件下で減圧濃縮し、該濃縮物(10mL)をミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモン粗抽出物とした。

## 性フェロモンの精製

次に、該性フェロモン粗抽出物を、ミカンヒメコナカイガラムシ雄成虫に対す る性誘引活性を指標として、性フェロモンの精製を行った。先ず、再度減圧濃縮 した性フェロモン粗抽出物(2mL)をフロリジル(7%含水, 100-200 mesh, Florid in Co.) 30gを充填したカラムを用いてクロマトグラフィーにより分画した。溶 出にはジエチルエーテルとヘキサンの混合液を用い、ヘキサン50mL、5%エーテ ル/ヘキサン120mL、15%エーテル/ヘキサン150mL、25%エーテル/ヘキサン15 0mL、50%エーテル/ヘキサン150mLにより順次抽出した。続いて、最も誘引活性 の高かった5%エーテル/ヘキサン画分(120m L)を減圧濃縮後10mLにし、高速液 体クロマトグラフィー(以下、HPLCという)(HEWLETT PACKARD SERIES 1050)で精 製を行った。HPLCではシリカゲルカラム(Inertsil, 5μm, 4.6mm I.D. ×250mm, GL Science Inc.)を用い、3%エーテル/ヘキサンの組成の溶媒で1mL/minの流 速で溶出した。HPLCでは、保持時間7.5~8分の画分(0.5mL)の誘引活性が最も 高く、この画分と次の画分(保持時間8~8.5分の画分(0.5m L)) を合わせてガス クロマトグラフィー(以下、GCという)により分画した。GC装置はHEWLETT PACK ARD 5890 SERIES IIで、カラムはFFAP(0.56mm I.D.×15m, 液層厚1μm, GL Sci ence Inc.)を用いた。キャリアーガスはヘリウムを使い、流速は 5 mL/minとした。



オーブンの温度は50℃で1分間保持し、その後220℃まで毎分5℃昇温する条件に設定した。GCでは保持時間20.5~21分の画分の誘引活性が最も高かった(下記表1参照)。以上の抽出・精製工程を反復実施することにより、精製性フェロモンとして(50万雌・日量/300m L)3m Lが得られた。本明細書中で、「50万雌・日量」とは、50万匹の雌成虫が1日に放出するフェロモンに相当する量を意味する。



表 1 Florisil LC, HPLC, GC各画分のミカンヒメコナカイガラムシ 雄成虫に対する 誘引活性.

画分 -	雄成虫誘引率 (%)a		4 34 34 5	
四分 -	処理区b	対照区	一 有意差 c	
Florisil				
Hexane	· 2.1	10.8	n.s.	
5% E/H	76.5	0	**	
15% E/H	54.4	2.1	*	
25% E/H	56.7	4.1	n.s.	
50% E/H	50.7	7.5	*	
HPLC				
0-7 分	20.1b	3.0	n.s.	
7-10 分	80.5a	0	**	
10-16 分	66.6a	3.7	*	
Blank	60.0a	0	<b>非</b> 非	
HPLC 7~10 分				
7-7.5 分	12.1b	4.2	n.s.	
7.5-8 分	74.8a	0	**	
8-8.5 分	60.0ab	0	**	
8.5-10 分	62.0ab	0	**	
GC				
0-15 分	3.0b	0	n.s.	
15-18 分	. <b>2.6</b> b	5.6	n.s.	
18-19.5 分	3.0ь	0	n.s.	
19.5-20 分	22.5b	0	**	
20-20.5 分	5.6b	6.1	n.s.	
20.5-21 分 d	79.6a	1.5	**	
Blank	16.7b	0	n.s.	

a 3 反復の合計値.

b 同一文字間に有意差はない (Tukey-Kramer-test. p=0.05) .

c\*, \*\*はそれぞれ画分処理濾区に5%, 1%水準で対処区よりも多くの雄が誘引され。 n.s.は誘引割合に両区で差が認められなかったことを示す (t-test).

d 5 反復の合計値.



## (2) 構造決定

## フェロモンの構造分析

精製した誘引活性成分はガスクロマトグラフィー質量分析計(以下、GC-MSという)(GC-MSのMS装置は、二重収束質量分析計JEOL SX-102A、日本電子株式会社)を用い分子量・分子構造を分析した。GC-MSのGC装置はHEWLETT PACKARD 5890 SE RIES IIで、カラムはFFAP(0.25mm I.D.  $\times$ 30m, 液層厚0.25 $\mu$ m, GL Science In c.)、キャリアーガスはヘリウムで、流速は1 mL/minとした。オーブンの温度は80℃で1分間保持し、その後210℃まで毎分7 ℃昇温する条件に設定した。イオン化電圧は70eV、イオン化電流は300  $\mu$  Aであった。CIモードでの測定は反応ガスとしてイソブタンガスを用いて行った。

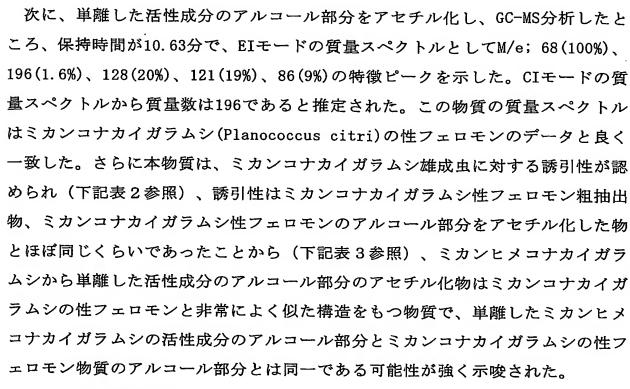
単離した活性成分はGC-MSでの保持時間が14.73分であった。EIモードでの質量スペクトルはM/e; 69(100%)、236(8%)、168(26%)、136(22%)、100(32%)の特徴ピークを示した。CIモードの質量スペクトルから質量数は236と推定された。また、高分解能測定で質量数は236.1808と計算され、元素組成は $C_{15}H_{24}O_{2}$ と推定された。この単離した活性成分の水素添加産物の保持時間は13.35分であり、EIモードの質量スペクトルはM/e; 83(100%)、170(25%)、143(12%)、123(10%)、98(69%)の特徴ピークを示した。水素添加物はCIモードの質量スペクトルから質量数は240と推定され、2個の二重構造を持つと推定された。

#### 活性成分のアルコール部分の分析

さらに、単離した活性成分のアルコール部分の構造決定のため、該活性成分に対してアルカリによる加水分解とアセチル化を行った。単離した活性成分の一部  $(0.1 \, \mathrm{mL})$   $\mathrm{koh}(2 \, \mathrm{mL})$  を加え、一晩後、ヘキサン $(4 \, \mathrm{mL} \times 3 \, \mathrm{mL})$  で抽出した。減圧濃縮したヘキサン画分 $(0.1 \, \mathrm{mL})$  に無水酢酸 $(1 \, \mathrm{mL})$  を加え一晩放置した後、ヘキサン $(4 \, \mathrm{mL} \times 3 \, \mathrm{mL})$  で抽出した。

単離した活性成分の加水分解産物をGC-MS分析したところ、中性・塩基性画分に保持時間が12.63分で、CIモードの質量スペクトルから質量数が154と推定される物質が検出された。この物質はEIモードの質量スペクトルとしてM/e; 71(100%)、139(12%)、123(9%)、121(27%)の特徴ピークを示した。従って、上記精製によって単離した活性成分は、分子量154のアルコールと分子量100の酸とのエステルと推定された。





## フェロモンの構造決定

単離した活性成分をGC-MSで解析したところ、図1のようなマススペクトル ([Mass Spectrum] Date: 19-Jun-2002 14:11; Data: 7362007; Sample: ryan; Note: Inlet: Direct; Ion mode: EI+; Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linea r]; RT: 0.87 min; Scan#: 52,54; BP: m/z 69.0000; Int.: 53.66; Output m/z range: 34.6247 to 290.4709; Cut Level: 0.00%; 594766) が得られた。また、活性成分をプロトンNMR装置(JEOL A600、'H NMR 600 MHz、日本電子株式会社)を用い、COSY、HOHAHA測定で構造解析を行ったところ、図2のようなNMRスペクトル ([STANDARD 1H OBSERVE] Date: 18-Jun-2002; Solvent: CDC13; Ambient tem perature; GEMINI-300 "varian"; PULSE SEQUENCE: Relax delay: 1.502 sec; Pulse 45.2 degrees Acq. time: 3.498 sec; width 4500.5 Hz; 16 repetitions; OBSERVE: H1, 300.1350720 MHz; DATA PROCESSING FT size 32768; Total time 1 minute) が得られ、それぞれの水素は図3のようにアサインされた。以上の結果から、ミカンヒメコナカイガラムシ雄成虫に対する誘引性を有する性フェロモンの構造を次式(I) と決定した。

## [実施例2]

## 性誘引活性

## シャーレ内での誘引活性の生物検定

表 1 および表 2 に示した性誘引活性の生物検定は以下の通り実施した。先ず、直径90mmのシャーレ内に、 $1 cm^2$ の正方形のろ紙片 2 枚を置き、一方のろ紙に(表 1 および表 2 に示す)各供試溶液(表 1 における各画分および表 2 における粗抽出物はその原液 $100\,\mu$  L、ならびに、表 2 におけるアセチル化物はその原液 $10\,\mu$  L)を含浸させ処理区とし、他方のろ紙には溶媒のみ( $100\,\mu$  L)を含浸させて対照区とした。溶媒はヘキサンを用いた。ろ紙を風乾させた後、ミカンヒメコナカイガラムシ(表 1 に示した生物検定において)またはミカンコナカイガラムシ(表 2 に示した生物検定において)またはミカンコナカイガラムシ(表 2 に示した生物検定において)雄成虫 $10\sim20$ 匹をシャーレ内に放飼し蓋をして、約 $10\sim60$ 分後、雄成虫の動きが収まった時にそれぞれのろ紙に誘引された雄成虫の割合から誘引性の有無を判断した。その結果を上記表および表 2 に示した。



表2 ミカンコナカイガラムシ性フェロモンならびに各フェロモン アセチル化物質のミカンコナカイガラムシ雄成虫に対する誘引性、

誘引源	雄成虫誘引率 (%)a		
<b>109</b> つ 1 0 5 0 1	処理区	対照区	有意差b
ミカンコナカイガラムシ 性フェロモン粗抽出物	52.8	0	**
アセチル化物 1 c	48.9	0	**
アセチル化物 2 d	56.9	0	**

a 3 反復の合計値.

- c ミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモンアセチル化物.
- d ミカンコナカイガラムシ性フェロモンアセチル化物、

## フェロモントラップでの誘引活性の生物検定

表 3 に示した性誘引活性の生物検定は以下の通り実施した。先ず、表 3 に示す各種誘引物質(表 3 における粗性フェロモンはその原液 $100\,\mu$  L、およびアセチル化物はその原液 $10\,\mu$  L)を含浸させて風乾した $1\mathrm{cm}^2$ の正方形のろ紙片をそれぞれ黄色粘着トラップ(高さ $10\mathrm{cm}\times$ 幅 $20\mathrm{cm}$ )の中央に貼り付けた後、一辺が $5\mathrm{m}\times$ 6.5mのガラス室内に設置した。また溶媒のみ( $100\,\mu$  L)を含浸させたものを対照とした。 3 つのトラップは高さ $1.8\mathrm{m}$ の位置に $1.4\mathrm{m}$ 間隔をおいて一列に配置し、溶媒を含浸させ風乾したろ紙を貼り付けたトラップ(対照)を中央に設置した。対照の下には雄の羽化が間近な蛹のついたチリ紙を毎日設置して、ここから自然に羽化した雄成虫を試験に供試した。トラップは毎日午前中に交換し、トラップで捕獲された雄成虫数を調査した。その結果を表 3 に示した。

b \*\*は処理区に0.01%水準で対処区よりも多くの雄が誘引されたことを示す(t-test, p=0.0001).



表3 各種誘引物質を貼り付けた黄色粘着トラップに捕獲されたミカンコナ カイガラムシ雄成虫数.

誘引源	平均土標準誤差(反復)	
アセチル化物質 1 <sup>a</sup> ミカンコナカイガラムシ	133.3±46.9(4)a <sup>c</sup>	
性フェロモン粗抽出物	114.8±44.5(4)a	
対照	$0.3 \pm 0.3(4)$ b	
アセチル化物質 2 <sup>b</sup> ミカンコナカイガラムシ	$59.4 \pm 18.9(5)a$	
性フェロモン粗抽出物	$84.2 \pm 26.2(5)a$	
対照 	$0.6 \pm 0.4(5)$ b	

a ミカンヒメコナカイガラムシ性フェロモンアセチル化物.

本明細書に引用した全ての刊行物、特許、特許出願は、そのまま参考として本明細書に取り入れるものとする。

## 産業上の利用の可能性

本発明により、ミカンヒメコナカイガラムシ雄成虫に対する誘引性を有し、性誘引剤として有用な新規エステル化合物が提供される。

b ミカンコナカイガラムシ性フェロモンアセチル化物.

c 同一文字問に有意差はない(<u>Tukey-Kramer</u>-test, p=0.05).



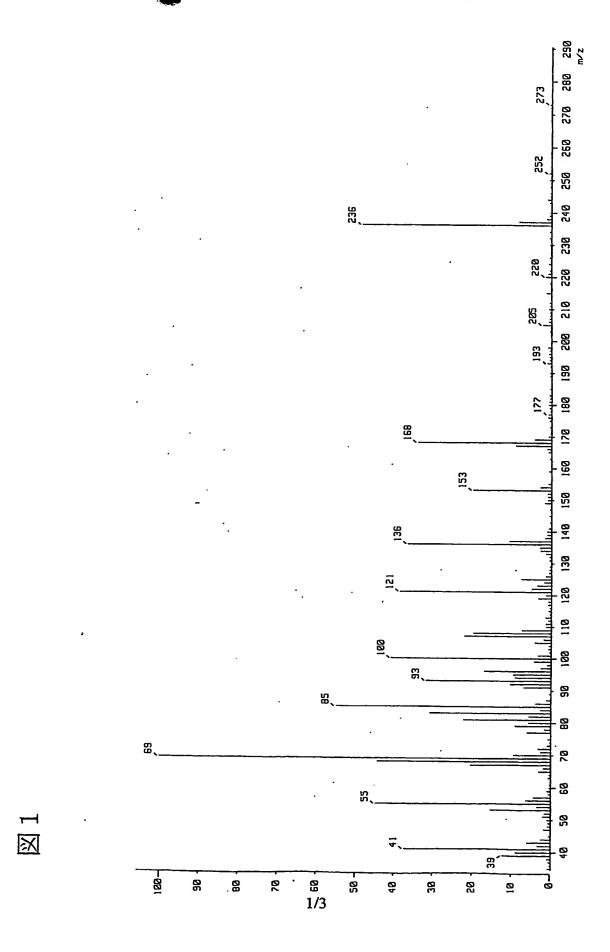
## 請求の範囲

## 1. 次式(I):

で示される3-イソプロペニル-2,2-ジメチルシクロブチルメチル 3-メチル-3-ブ テノエート。

## 2. 次式(I):

で示される化合物を有効成分として含有する性誘引剤。



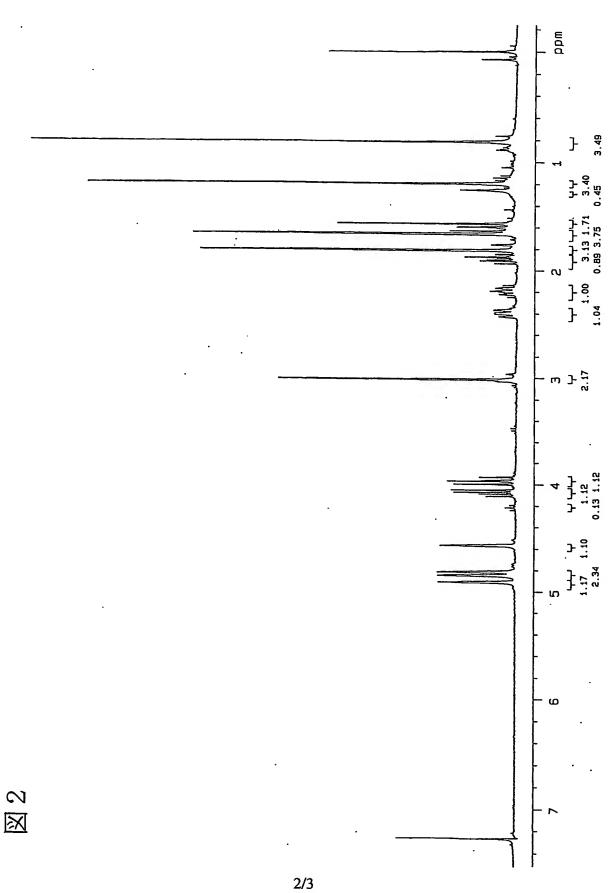


図3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C07C69/533, A01N37/06			
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS	SEARCHED			
Minimum do Int.	ocumentation searched (classification system followed by C1 <sup>7</sup> C07C69/533, A01N37/06	y classification symbols)		
	ion searched other than minimum documentation to the			
	ata base consulted during the international search (name STRY (STN), CA (STN)	of data base and, where practicable, sea	rch terms used)	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
	Barbara A. BIERL-LLEONHARDT, Daniel S. MORENO, Meyer SCHWARZ, JoAn FARGERLUND, and Jack R. PLIMMER 'ISOLATION, IDENTIFICATIONAND SYNTHESIS OF THE SEX PHEROMONE OF THE CITRUS MEALYBUG, PLANOCOCCUS CITRI (RISSO)', Tetrahedron Letters, 1981, Vol.22, pages 389 to 392		1-2	
A	JP 55-122739 A (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), 1-2 20 September, 1980 (20.09.80), Full text (Family: none)		1-2	
A	JP 57-21348 A (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), 04 February, 1982 (04.02.82), Full text (Family: none)		1-2	
Furth	ner documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	<u> </u>	
Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date or understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot document of particular relevance; the claimed invention cannot step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family  Date of the actual completion of the international search  29 January, 2004 (29.01.04)  Date of mailing of the international search report  02 March, 2004 (02.03.04)			the application but cited to derlying the invention cannot be claimed invention cannot be ered to involve an inventive section cannot be expensed invention cannot be expensed invention cannot be the document, such so skilled in the art the family	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		



## 国際調査報告

## 国際出願番号 PCT/JP03/14303

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl <sup>†</sup> C07C69/533, A01N37/06				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C07C69/533, A01N37/06				
最小限資料以分	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの		·	
REGIS' CA (ST)	·	調査に使用した用語)		
C. 関連する 引用文献の	ると認められる文献 		関連する	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
A	Barbara A. BIERL-LLEONHARDT, Dani Meyer SCHWARZ, JoAn FARGERLUND, and IDENTIFICATIONAND SYNTHESIS OF TH CITRUS MEALYBUG, <i>PLANOCOCCUS CITRI</i> Tetrahedron Letters, 1981, Vol. 22,	Jack R. PLIMMER' ISOLATION, E SEX PHEROMONE OF THE (RISSO)',	1-2	
A	JP 55-122739 A (大塚製薬株式会社) ーなし) JP 57-21348 A (大塚製薬株式会社) ーなし)	1980.09.20,全文,(ファミリ	1-2 1-2	
□ C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表された文献で出願と矛盾するものではなく、発明の原理又の理解のために引用するもの以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願「&」同一パテントファミリー文献			発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに	
国際調査を完	了した日 29.01.2004	国際調査報告の発送日 02.3.2	004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官(権限のある職員) 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101	4H 3345 内線 3443	